# Beiträge zur Kenntniss der Chemie des Guajakharzes.

Inaugural-Dissertation

zur

**Erlangung der Philosoph. Doktorwürde**

der

**Hohen Philosophischen Fakultät**

der

Grossherzoglichen Landesuniversität Rostock

vorgelegt von

**Eduard Lücker**
aus Köln a. Rh.

**Jena,**
Frommannsche Buchdruckerei
(Hermann Pohle)
1892.

Referent: **Professor Dr. Michaelis.**

Meiner lieben Mutter

und

dem Andenken meines theuren Vaters

in Dankbarkeit gewidmet

vom **Verfasser.**

## Einleitung.

Guajacum officinale ist ein in Westindien heimischer Baum aus der Familie der Zygophylleen, dessen sehr hartes und harzreiches Holz schon im 16. Jahrhundert von den Spaniern nach Europa gebracht wurde.

Hier adoptirte man rasch die medicinische Verwendung, welche die Spanier von den Eingeborenen St. Domingos gelernt hatten, und Poll sowie Schmaus — Leibärzte des damaligen Kaisers — besonders auch Ulrich von Hutten[1]) machten sich um die Verbreitung der Drogue verdient.

Gegenüber dem mannigfachen Wechsel, den die therapeutische Behandlung im Laufe der Jahrhunderte erfahren, hat die Drogue immerhin eine gewisse Stellung zu behaupten vermocht, und wie sie schon in die dritte Auflage Dispensatorii Valerii Cordii[2]) 1598 Aufnahme gefunden, so begegnen wir derselben auch in der dritten Auflage der deutschen Pharmacopoe[3]).

---

1) De Guajaci medicina et morbo gallico, von Ulrich v. Hutten, Mainz, 1519.

2) Paul Kaufmann's Verlag, Nürnberg.

3) Pharm. German., ed. III, p. 174.

Das Harz, dem allgemein die Wirkung der Drogue zugeschrieben wird, fliesst entweder freiwillig oder in Folge von Einschnitten aus dem Stamm.

Die Gewinnung geschieht meist in Gonave, gegenüber Port au Prince, indem man der Länge nach durchbohrte, 1 m lange Holzstücke an dem einen Ende über Feuer legt und das am anderen Ende ausfliessende Harz in untergestellten Kalebassen auffängt.

Im Handel erscheint es in Stücken verschiedener Form und Grösse.

Dieselben sind in Folge einer leichten graugrünlichen Bestäubung undurchsichtig, im Innern gelb- bis rothbraun. Das Harz ist hart, sehr spröde und hat einen glasglänzenden muscheligen Bruch. Der Geschmack ist anfangs süsslich, bitter, dann scharf und kratzend.

Es ist fast unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist, Aceton, Nelkenöl, Chloroform und Eisessig, auch von Alkalien wird es leicht aufgenommen, theilweise ist es löslich in Äther und Terpentinöl. In konz. Schwefelsäure löst sich das Guajakharz mit prächtig rother Farbe auf [1]), die durch Wasserzusatz zerstört wird.

Sein frisch bereitetes Pulver ist grauweiss, wird aber bei längerer Aufbewahrung grün.

Man führt diese Erscheinung auf die Oxydationswirkung der Luft zurück, da sich fast alle Oxydationsmittel gegen Lösungen des Guajakharzes ähnlich verhalten. Das Interesse der Chemiker an diesen ausserordentlich schönen, theils blauen, theils grünen Farbenreaktionen ist stets ein sehr reges gewesen, und an Versuchen, die Ursache derselben aufzuklären, hat es nicht gefehlt.

---

1) Schiff, Ann. 111, 372.

Schon Hadelich[1]) konstatirte, dass diese Färbungen für zwei Bestandteile des Guajakharzes charakteristisch sind, nämlich für die Guajaconsäure und das sog. Betaharz.

Schär[2]) beobachtete dieselben dagegen nur bei der Guajaconsäure.

Die Wissenschaft hat in diesen Farbenerscheinungen empfindliche Reaktionen auf gewisse Körper erkannt und sich nutzbar gemacht; die gebräuchlichsten sollen hier folgen:

I. Setzt man ein mit frischer Guajaktinktur und Kuprisulfatlösung getränktes Papier der Wirkung von Blausäuredämpfen aus, so bläut sich das Papier sehr schnell. Das Kuprisulfat dient hierbei als Sauerstoffüberträger[3]).

II. Überschichtet man eine dünne Blutlösung mit einer Mischung aus frischer Guajaktinktur und Terpentinöl, so tritt an der Berührungsfläche ein dunkelblauer Ring auf[4]). Das Hämoglobin des Blutes überträgt dabei den organisirten Sauerstoff des Terpentinöls.

III. Versetzt man eine wasserstoffsuperoxydhaltige Flüssigkeit mit Ferrosulfat- und Guajaklösung, so wird die Flüssigkeit gebläut. Auch hier dient das Ferrosulfat als Sauerstoffüberträger[5]).

Das Guajakharz ist Gegenstand einer ganzen Reihe umfangreicher Arbeiten gewesen. Buchner, Trommsdorff, Brande und Andere haben schon im ersten

1) Journ. pr. Ch., 87, 321.
2) Vierteljahresschr. f. Ph., 22, 68.
3) Schönbein, Journ., 105, 219.
4) Almen, nach Will, Jahresb., 1874, 1055, in Neue Jahrbücher Pharm., 40, 232.
5) Schönbein, Journ., 105, 219.

Viertel des Jahrhunderts die Lösungsverhältnisse und andere Eigenschaften der Drogue studirt.

Sie halten das Harz für eine Mischung mehrerer Körper mit mehr oder weniger ausgesprochenem Säurecharakter.

Vereinzelt tauchte später die Ansicht auf[1]), dass in dem Körper ein Glykosid vorhanden, eine Annahme, die durch die späteren Untersuchungen nicht bestätigt worden ist.

Die Autoren der neueren Literatur befassen sich theils mit den Produkten der trockenen- bez. Zinkstaubdestillation, theils mit der Isolirung von Einzelbestandtheilen, bez. deren Studium. An diesen Arbeiten sind betheiligt: Unverdorben, Ebermayer, Thierry, Righini, Sobrero, Völckel, Pelletier, Deville, Kosmann, Hlasiwetz, Gorup-Bessanez, Barth, von Gilm, Nachbaur, Hadelich, Schär, Bötsch, Wieser, Herzig, Tiemann und Koppe.

Das Guajakharz ist kein einheitliches Individuum, sondern ein Gemenge mehrerer Bestandtheile, von denen Folgende mit Sicherheit isolirt wurden:

**Guajakharzsäure,**

**Guajaconsäure,**

**Betaharz,**

ferner in minimaler Menge und zweifelhaft:

**Guajaksäure,**

**Guajakgelb.**

Im Nachfolgenden seien die in der Literatur vorliegenden Arbeiten über die Produkte der trocknen De-

---

1) Kosmann, Journ. d. pharm. et chimie 38, 22.

stillation des Guajakharzes und die Bestandtheile desselben der Darlegung meiner eigenen Versuche vorausgeschickt.

## Produkte der trocknen Destillation des Guajakharzes.

Als Produkte der trocknen Destillation des Guajakharzes wurden ermittelt:

1) Tiglinaldehyd,
2) Guajacol,
3) Kreosol,
4) Pyroguajacin.

### I. Tiglinaldehyd.

Unverdorben[1]) beobachtete im Jahre 1826, dass bei der trockenen Destillation des Guajakharzes zwei Öle entstehen, von denen das eine leichter, das andere schwerer als Wasser ist. Er nannte ersteres Guajacen.

Deville[2]) gab unter Zugrundelegung von Analysen und Dampfdichtebestimmung dem Körper die Formel $C_5 H_8 O$.

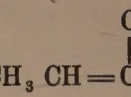
Völckel[3]) nannte denselben Guajol.

Erst in neuerer Zeit hat Herzig[4]) nachgewiesen, dass dieses Guajacen oder Guajol identisch ist mit dem von Lieben & Zeisel[5]) aus Propion- und Acetaldehyd synthetisch dargestellten Tiglinaldehyd.

---

1) Poggendorff's Ann., 7, 316.
2) Journ. f. pr. Ch., 33, 316.
3) Ann. 89, 348.
4) Monatsh. f. Ch. 1882, 118.
5) Berl. Ber. 1881 (14) 932 (Jahresber. 1882, 742).

Die Struktur des Tiglinaldehyds wird durch die Formel



ausgedrückt. Es ist demnach ein Dimethylacroleïn.

Der Tiglinaldehyd ist eine bei 118° siedende farblose oder schwach gelbliche, lichtbrechende Flüssigkeit von starkem betäubenden Geruch, der an Bittermandelöl erinnert, und stark ausgeprägtem Aldehydcharakter.

Ammoniakalisches Silber wird durch denselben reducirt, Natriumhydrosulfit giebt bei genügender Konzentration eine krystallinische Abscheidung.

Auf gepulvertem Ätzkali verharzt der Tiglinaldehyd unter Verbreitung eines kampferartigen Geruchs bei starker Erwärmung und Bräunung des Substrates.

### II. Guajacol.

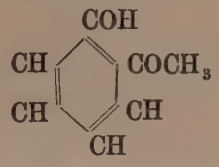
Das zweite Öl nannte Unverdorben Guajakbrandsäure. Sobrero[1]) gab demselben Körper den Namen Pyroguajaksäure, den Pelletier und Deville[2]) in Guajacylhydrür oder Guajacylwasserstoff umänderten. Völckel[3]) führte den Namen Guajacol ein. Hlasiwetz und Nachbaur[4]) reinigten das Öl durch Überführung in die Alkaliverbindung und Zersetzung mittelst Säure und zerlegten dasselbe auf dem Wege der Fraktionirung in zwei Homologe. Die Zahlen von Völckel und Sobrero deuten darauf hin, dass beide keine reinen

1) Ann. 48, 19.
2) Journ. 33, 316.
3) Ann. 89, 345.
4) Ann. 106, 339.

Körper analysirt haben. Pelletier und Deville haben reines Guajacol analysirt.

Die erste Fraktion, welche bei 205—210° siedet, führt den Namen Guajacol.

Dasselbe besitzt die empirische Formel $C_7$ $H_8$ $O_2$ und ist der Monomethyläther [1]) des Brenzkatechins.

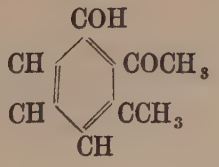



Das Guajacol stellt eine farblose Flüssigkeit dar, die in Alkohol, Äther und Essigsäure löslich ist.

Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Die alkalische Lösung reducirt Gold-Silber- und Kupfersalze. Die Verbindungen mit Alkalien und alkalischen Erdmetallen sind krystallinisch.

### III. Kreosol

ist die zweite Fraktion, deren Siedepunkt bei 218—220° liegt, genannt worden. Dasselbe hat die Formel $C_8$ $H_{10}$ $O_2$ erhalten und wurde von Tiemann und Koppe [2]) als der Monomethyläther des Homobrenzkatechins erkannt.




1) Gorup-Bessanez, Ann., 143, 166; 147, 247.
2) Ber. 14, 2025.

Das Kreosol ist dem Guajacol sehr ähnlich, es reducirt Silbernitrat und färbt sich in alkoholischer Lösung bei Zusatz von Eisenchlorid grün.

### IV. Pyroguajacin.

Noch eine vierte Substanz wurde bei der Destillation des Harzes beobachtet, die meist schon im Retortenhalse krystallinisch erstarrt, das Pyroguajacin.

Dasselbe wurde von Ebermayer[1]) zuerst erhalten und analysirt.

Pelletier und Deville[2]) sowie Hlasiwetz und Nachbaur[3]) haben den Körper ebenfalls studirt.

Über die Zusammensetzung des Pyroguajacins gehen die Angaben der Chemiker auseinander. Deville und Nachbauer stellen die Formel auf:

$$C_{19}\ H_{22}\ O_3.$$

Wieser[4]) leitet aus seiner Dampfdichtebestimmung und seinen Elementaranalysen die Formel $C_{18}\ H_{18}\ O_3$ ab.

Die Struktur des Pyroguajacins ist noch nicht aufgeklärt.

Das Pyroguajacin bildet irisirende Blättchen oder Nadeln, die bei 180,5 ° schmelzen, bei 258 ° sieden und in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind. Etwas leichter lösen sie sich in kaltem Alkohol, leicht in heissem Weingeist.

Sie sublimiren unzersetzt und geben mit konz. Schwefelsäure eine gelbbraune Färbung.

---

1) Journ. 62, 291.
2) Ann. 52, 402.
3) Ann. 106, 339.
4) Monatsh. 1, 595.

Beim Erhitzen mit Zinkstaub geht nach Wieser das Pyroguajacin in einen Kohlenwasserstoff, das Guajen, über, dem die Formel $C_{12} H_{12}$ zugesprochen worden ist.

Wieser hat ferner ein Diacetyl-, ein Dibenzoyl- und ein Tribrompyroguajacin hergestellt und schliesslich eine Verbindung von der Formel $K_2 C_{18} H_{16} O_3$.

Die im Vorstehenden mitgetheilten Ergebnisse der Destillation des Guajakharzes werden durch meine eigenen Versuche bestätigt, ich beschränke mich darauf zu bemerken, dass ich aus 400,0 Guajakharz bei der Destillation etwa 20,0 Tiglinaldehyd, 100,0 Guajacol und Kreosol und 10,0 Pyroguajacin erhielt.

---

Die Produkte der trockenen Destillation des Guajakharzes mit Zinkstaub hat Bötsch[1]) zum Gegenstande einer eingehenden Untersuchung gemacht. Ich muss mich damit begnügen, die Endresultate dieser Arbeit mitzutheilen, da eine eingehende Besprechnng derselben zu weit führen würde.

Bötsch fand als Produkte der Zinkstaubdestillation: 50% Kreosol, 30% Toluol, Meta- und Paraxylol, wenig Pseudokumol und einen Kohlenwasserstoff $C_{12} H_{12}$, der als Guajen bezeichnet wurde und möglicherweise ein Dimethylnaphtalin ist.

---

Die Kalischmelze wurde von Hlasiwetz und Barth[2]) studirt.

---

1) Wien. Ber. 1880, 615.
2) Chem. Centralblatt, 1864, 801. (Wien. Ber. 49, 105.)

Ausser dem Geruch nach flüssigen Fettsäuren beobachteten dieselben geringe Mengen einer amorphen Substanz, die durch Alkali grün, durch Silberlösung violettroth, durch Eisenchlorid grün gefärbt wird und gegen alkalische Silber- und Kupferlösung Reduktionsvermögen äussert. Ferner wurde Protokatechusäure mit Sicherheit nachgewiesen und analysirt.

---

## Zusammensetzung des Harzes.

Für die Zusammensetzung des Harzes kommen zunächs tin Betracht der in Alkohol lösliche Theil — Extrakt — und der in Alkohol unlösliche — die Remanenz.

Letztere besteht nach meinen Untersuchungen aus Holz und Korkelementen, Gummi und einem amorphen Körper, der von Alkalien aufgenommen und von Säuren wieder gefüllt wird, sich aber im Gegensatz zu anderen Stoffen in Alkohol und Äther schwer löst. Durch Kochen mit salzsäurehaltigem Wasser gewinnt man einen stickstoffhaltigen Körper, der durch Pikrinsäure, Jodjodkalium, Phosphorwolframsäure, Platinchlorid und Gerbsäure gefällt wird. Derselbe besitzt demnach alkaloidischen Charakter.

Schliesslich enthält die Remanenz anorganische Salze.

Diese bestehen aus Verbindungen des K, Ca, Fe, mit $CO_2$, HCl, $H_2$ $SO_4$ und $SiO_2$.

Das Extrakt dagegen enthält, wie schon bemerkt, hauptsächlich Guajakharzsäure, Guajaconsäure und Betaharz.

Das Mengenverhältniss zwischen Extrakt und Remanenz einerseits, zwischen den einzelnen Säuren anderer-

seits, ist je nach der Qualität des Harzes ein sehr wechselndes [1]). Ebenso weisen die Aschenbestimmungen des Harzes wechselnde Verhältnisse auf, die auf den Gehalt an Remanenz zurückgeführt werden müssen.

Die von mir ausgeführten Bestimmungen verschiedener Harzsorten geben folgendes Resultat:

I. Extrakt:

| | I. | II. | Mittel. |
|---|---|---|---|
| Probe a | 74,92 | 75,14 | 75,03 |
| „ b | 98,00 | 97.95 | 97,97 |
| „ c | 93,48 | 93,33 | 93,40 |
| „ d | 75,37 | 75,47 | 75,42 |
| „ e | 82,98 | 82,86 | 82,92 |
| „ f | 76,94 | 77,12 | 77,08 |
| „ g | 78,64 | 78,52 | 78,58 |

II. Remanenz:

| | I. | II. | Mittel. |
|---|---|---|---|
| Probe a | 25,08 | 24,86 | 24,96 |
| „ b | 2,0 | 2,05 | 2,03 |
| „ c | 6,52 | 6,67 | 6,59 |
| „ d | 24,63 | 24,53 | 24,58 |
| „ e | 17,02 | 17,14 | 17,08 |
| „ f | 23,06 | 22,88 | 22,97 |
| „ g | 21,36 | 21,48 | 21,42 |

III. Asche:

| | I. | II. | Mittel. |
|---|---|---|---|
| Probe a | 2,08 | 2,12 | 2,10 |
| „ b | 0,28 | 0,31 | 0,295 |
| „ c | 1,16 | 1,34 | 1,25 |
| „ d | 3,46 | 3,55 | 3,50 |
| „ e | 1,96 | 2,09 | 2,02 |

1) Man vergl. a) Rabenau, Am. Journ. of Ph. 1888, 12; b) Ward, Jahresber. Ph. u. Toxil. 1887, 180.

Im Nachfolgenden gebe ich eine Analyse des Guajakharzes, die jedoch schon aus dem Grunde keinen Anspruch auf quantitative Genauigkeit erheben kann, weil Methoden zu einer genauen quantitativen Trennung der Harzsäuren fehlen und ziemlich erhebliche Verluste insbesondere der Guajakharzsäure unvermeidlich sind.

Zum Vergleich ist die Analyse Hadelich's[1]) beigefügt.

Mein von Gehe bezogenes Harz enthielt:

| | |
|---|---|
| Guajakharzsäure . . . . | 11,15 |
| Guajaconsäure . . . . . | 50,00 |
| Betaharz . . . . . | 11,75 |
| Remanenz . . . . . | 24,96 |
| hiervon Asche 2,10 Gr. | |
| Gummi 9,64 „ | |
| Verlust . . . . . | 2,14 |
| | 100,00 |

Hadelich fand:

| | |
|---|---|
| Guajakharzsäure . . | 10,50 |
| Guajakonsäure . . . | 70,3 |
| Betaharz . . . . . | 9,8 |
| Gummi . . . . . | 5,7 |
| Holztheile . . . . | 2,57 |
| In Wasser unlösl.: | |
| fixe Bestandth . . . | 0,79 |
| Guajaksäure, Chromogen u. Verlust . . | 2,33 |
| | 99,99 |

1) Journ. 87, 321.

## Bestandtheile des Guajakharzes.

### I. Guajakharzsäure.

Die Guajakharzsäure wurde von Hlasiwetz[1]) im Jahre 1859 zuerst dargestellt.

Man versetzt nach den Angaben dieses Forschers eine sirupdicke alkoholische Lösung von 1 Th. Harz mit einer warmen konz. weingeistigen Auflösung von $^1/_2$ Th. Ätzkali, presst nach 24 Stunden den Krystallbrei ab, wäscht den Niederschlag durch wiederholtes Anreiben mit Alkohol und Abpressen desselben, dann mit Hülfe von kaltem Wasser und reinigt schliesslich das guajakharzsaure Kali durch zweimaliges Umkrystallisiren aus kochendem verdünnten Alkohol und zerlegt dasselbe mittelst Salzsäure.

Zur Krystallisation der Guajakharzsäure eignet sich verdünnter Alkohol, woraus glänzende Blättchen erhalten werden sollen, die nach Hadelich[2]) $^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthalten, welches beim Schmelzen verloren geht.

Hlasiwetz krystallisirte auch aus konz. Essigsäure und erhielt spröde, geruchlose Nadeln.

Die Guajakharzsäure ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, auch in Chloroform, Benzol, Essigsäure, Schwefelkohlenstoff und Essigäther.

Nach Hlasiwetz und v. Gilm[3]) liegt der Schmelzpunkt bei 75—80°.

Die Guajakharzsäure hat von Hlasiwetz die

1) Ann. 112, 182.
2) Journ. 87, 321.
3) Ann. 119, 266.

Formel $C_{20} H_{26} O_4$ erhalten. Derselbe hat auch eine Anzahl von Salzen analysirt, welche nach der Formel $C_{20} H_{24} O_4 M_2$ oder $C_{20} H_{25} O_4 M$ aufgebaut sind.

Die Alkaliverbindungen sind krystallinisch und löslich in Wasser, die Schwermetallverbindungen dagegen amorph und unlöslich.

Hlasiwetz und v. Gilm haben durch Einwirkung von Brom auf eine Lösung von Guajakharzsäure in Schwefelkohlenstoff eine Tetrabromguajakharzsäure erhalten, einen krystallinischen Körper, dem die Formel $C_{20} H_{22} Br_4 O_4$ zugesprochen worden ist.

Herzig[1]) hat beim Erhitzen von Guajakharzsäure mit Chlorwasserstoff und Eisessig im geschlossenen Rohr Chlormethyl und Brenzkatechin erhalten neben einem bei 183—185° schmelzenden Körper, der mit Pyroguajacin nicht identisch ist. Derselbe hat ferner ein Acetylprodukt und einen Körper erhalten, den er glaubt als Nitroguajakharzsäure bezeichnen zu können. Doch sind beide Verbindungen noch wenig untersucht.

Beim Schmelzen der Guajakharzsäure mit Kalihydrat entsteht nach Hlasiwetz und Barth[2]) Protokatechusäure; bei der trocknen Destillation haben dieselben Guajacol und Pyroguajacin wahrgenommen.

Konz. Schwefelsäure löst die Guajakharzsäure mit purpurrother Farbe; Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung smaragdgrün.

---

Bei der Darstellung der Guajakharzsäure habe ich mich genau an die Vorschrift von Hlasiwetz gehalten.

---

1) Wien. Ber. 2. Abth. 82, 742; 86, 976.
2) Ann. 130, 346.

Die Ausbeute aus $1^1/_2$ k Harz betrug 165,0.

Wenn sich nun im Grossen meine Erfahrungen mit denen von Hlasiwetz decken, so kann ich doch nicht umhin, zu betonen, dass es mir nicht gelingen wollte, den Eisessig als Krystallisationsmittel mit Vortheil zur Anwendung zu bringen. Guajakharzsäure löst sich ausserordentlich leicht in Eisessig auf. Die Ausbeute ist gering, und die Krystalle bleiben klein.

Hübsche rehfarbige Krystalle erhielt ich durch freiwillige Verdunstung einer filtrirten Auflösung von Guajakharzsäure in Schwefelkohlenstoff, ebenso durch Verdunstung einer Auflösung in Eisessig und Toluol.

Sehr ansehnliche Krystalle, theils aus Nadeln, theils in Form von Blättern, in einer Grösse bis zu einem Centimeter erhielt ich nach folgendem Verfahren:

Man löst Guajakharzsäuse in einer reichlichen Menge von Eisessig, erhitzt zum Sieden und fügt bei weiterem Erhitzen so viel heisses Wasser hinzu, bis die Flüssigkeit bleibend getrübt wird.

Man darf die Flüssigkeitsmenge nicht zu kärglich bemessen, ich nahm auf 50,0 Guajakharzsäure $1^1/_2$ bis 2 Liter Flüssigkeit.

Die Krystalle werden mit verdünnter Essigsäure und nachher mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen und zwischen Fliesspapier getrocknet. Die Mutterlaugen lassen sich nach diesem Verfahren sehr vortheilhaft noch weiter verarbeiten.

Betreffs der Eigenschaften der Säure kann ich im wesentlichen die früheren Angaben bestätigen.

Der Schmelzpunkt der lufttrockenen Säure liegt nach meinen Beobachtungen bei 78°, der bei 100° getrockneten Säure bei 83°.

Die Säure hält etwas hygroskopische Feuchtigkeit zurück (circa 2%), die Angabe Hadelich's, dass sie ein halbes Molekül Krystallwasser enthielte, stimmt nicht mit meinen Beobachtungen überein.

Die Analysen der bei 100° getrockneten Substanz ergaben:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| I. | 0,2292 | Substanz lieferten | 0,1570 $H_2O$ | u. 0,6130 $CO_2$ |
| II. | 0,2058 | „ „ | 0,1330 $H_2O$ | u. 0,5506 $CO_2$ |
| III. | 0,2654 | „ „ | 0,1810 $H_2O$ | u. 0,7092 $CO_2$ |
| IV. | 0,2248 | „ „ | 0,1560 $H_2O$ | u. 0,6042 $CO_2$ |

| | berechn. für $C_{20}H_{26}O_4$ (Hlasiwetz) | berechn. für $C_{20}H_{24}O_4$ |
|---|---|---|
| C | 72,72 | 73,17 |
| H | 7,87 | 7,31 |

gefunden:

| | I. | II. | III. | IV. |
|---|---|---|---|---|
| C | 72,94 | 72,96 | 72,87 | 73,26 |
| H | 7,59 | 7,14 | 7,57 | 7,69. |

Die Zahlen unterscheiden sich von denen Hlasiwetz's und Hadelich's insofern, als durchschnittlich etwas weniger Wasserstoff und mehr Kohlenstoff gefunden wurde. Dieselben passen besser zur Formel $C_{20}H_{24}O_4$ als zu $C_{20}H_{26}O_4$, wie dies aus der Zusammenstellung hervorgeht.

Hlasiwetz:

| | I. | II. | III. | IV. | V. | VI. | VII. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C | 72,43 | 72,29 | 72,70 | 72,52 | 72,65 | 72,15 | 72,98 |
| H | 7,81 | 7,86 | 7,80 | 7,95 | 8,09 | 8,01 | 7,83. |

Hadelich:

| | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| C | 72,06 | 71,60 | 72,13 |
| H | 8,71 | 7,87 | 7,98. |

In Ergänzung früherer Arbeiten möchte ich noch auf folgende Eigenschaften der Guajakharzsäure aufmerksam machen: die relative Schwerlöslichkeit in kalten wässrigen Alkalien, und die Unlöslichkeit in Karbonaten der Alkalien.

Letztere Reaktion kann als Anhaltspunkt dafür gelten, dass die Guajakharzsäure keine Karboxylgruppen enthält, vielmehr phenolartigen Charakter besitzt.

Die Hlasiwetz'sche Eisenreaktion erhielt ich nur mit einer Säure von konstantem Schmelzpunkt, ich halte sie infolgedessen für ein ziemlich sicheres Kriterium für der Reinheit.

Auch die Schwefelsäurereaktion ist werthvoll, wenn man der Abwesenheit von Guajaconsäure sicher ist.

### Monobenzoylguajakharzsäure.

Für die Kenntniss der Struktur der Guajakharzsäure war es von Wichtigkeit, zu erfahren, wie viel Benzoylgruppen das Molekül aufzunehmen vermag.

Ich behandelte eine stark alkalisch reagirende Auflösung von Guajakharzsäure nach der Schotten-Baumann'schen Methode mit Benzoylchlorid mit der Vorsicht, dass letzteres prävalirte.

Bei heftigem Schütteln entsteht nach 5—10 Minuten eine amorphe Abscheidung; dieselbe wurde gut gewaschen und getrocknet.

Durch Verdunstung einer Auflösung in Schwefelkohlenstoff erhält man die Verbindung gut krystallisirt.

Rationeller benutzt man als Krystallisationsmittel eine Mischung von Eisessig und Aceton unter Beigabe von so viel Wasser, dass bleibende Trübung eintritt. Die

Krystalle sind jedoch weniger gut ausgebildet. Aus den Mutterlaugen wird durch Wasserzusatz noch eine beträchtliche Menge gewonnen.

Sie wurden bis zur neutralen Reaktion gewaschen und getrocknet.

Die Krystalle sind leicht gebräunt, unlöslich in Wasser und Alkalien, löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton und Essigäther. Konz. Schwefelsäure färbt sie roth.

Der Schmelzpunkt liegt bei 123—125 °. Die Analyse gab folgende Werthe:

I. 0,3066 Substanz gaben 0,1758 $H_2O$ u. 0,8458 $CO_2$
II. 0,2484 „ „ 0,1411 $H_2O$ u. 0,6826 $CO_2$
III. 0,3486 „ „ 0,1970 $H_2O$ u. 0,9572 $CO_2$

| berechn. für: | | berechn. für: |
|---|---|---|
| $C_{20}H_{23}O_4$ $(C_7H_5O)$ | | $C_{20}H_{22}O_4$ $(C_7H_5O)_2$ |
| C 75,00 | | 76,11 |
| H 6,48 | | 5,97 |

| | gefunden: | | |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | III. |
| C | 75,21 | 74,97 | 74,87 |
| H | 6,36 | 6,32 | 6,27 |

Diese Zahlen stimmen am besten auf die Formel einer Monobenzoylguajakharzsäure $C_{20}H_{23}O_4$ $(C_7H_5O)$. Es deutet die Bildung einer Monobenzoylverbindung auf das Vorhandensein einer freien Hydroxylgruppe in der Guajakharzsäure hin.

### Behandlung der Guajakharzsäure mit Chlorwasserstoff.

Ein Versuch, die Guajakharzsäure durch Erhitzen konz. Salzsäure und Eisessig bei 140 ° im geschlossenen

Rohre zu spalten, wie es bereits schon von Herzig[1]) ausgeführt wurde, ergab die Bildung von Chlormethyl und dem schon von Herzig beobachteten gut krystallisirenden Körper, dessen Schmelzpunkt bei 185° liegt.

Dieser löst sich leicht in Alkohol und Eisessig, schwerer in Wasser.

Chlorkalklösung färbt die alkoholische Lösung vorübergehend blau, Eisenchlorid grün.

Die geringe Menge der Substanz reichte zur Analyse nicht aus.

Brenzkatechin, welches Herzig beobachtete, vermochte ich nicht mit Sicherheit nachzuweisen.

Die Versuche, durch Oxydation der Guajakharzsäure mit Permanganat einen Einblick in die Struktur der Säure zu gewinnen, haben keine befriedigenden Resultate ergeben.

## Produkte der trocknen Destillation der Guajakharzsäure.

Bei der trocknen Destillation der Guajakharzsäure erhielt Hlasiwetz Guajacol und Pyroguajacin.

Diese Angaben werden durch meine Versuche bestätigt, indess beobachtete ich ausserdem noch die Bildung von Tiglinaldehyd.

Zu dem Versuche wurden 5,0 verwandt. Die Säure schmilzt bald zu einer braunen Flüssigkeit und geräth bei weiterem langsamen Erhitzen in ruhiges, von lebhafter Kohlensäureentwickelung begleitetes Kochen.

Die Dämpfe wurden gut gekühlt aufgefangen, zu-

[1]) Wiener Ber. 1882, 822.

nächst beobachtet man den Geruch nach Tiglinaldehyd, dann geht ein braunes Öl über, während krystallinische Abscheidungen nicht wahrnehmbar waren.

Schliesslich ist ein Retortenrückstand in Form glänzend schwarzer, poröser Kohle vorhanden.

Da die geringe Ausbeute zur fraktionirten Destillation nicht genügte, so wurde zum Nachweis der einzelnen Destillationsprodukte folgendes Verfahren eingeschlagen. Die Hälfte wurde in Äther gelöst und nach Zusatz von einigen Tropfen Brenztraubensäure und Anilin anhaltend geschüttelt.

Nach einiger Zeit bildeten sich gelbe Nadeln, welche durch Waschen mit Alkohol weiss erhalten wurden. Der Schmelzpunkt liegt bei 143—145 °.

Diese Nadeln sind nach ihrem Schmelzpunkt identisch mit dem aus Tiglinaldehyd (und zwar sowohl dem aus dem Guajakharzdestillat erhaltenen als aus synthetischen) bei gleicher Behandlung gewonnenen Körper.

Die andere Hälfte lieferte die bekannten Identitätsreaktionen des Guajacols mit Silberlösung und Eisenchlorid.

Beim Zusatz von Wasser zur alkoholischen Lösung fiel ein Krystallmehl aus, welches unter dem Mikroskop hübsche, zu Büscheln vereinigte Nadeln zeigte. Der Schmelzpunkt lag bei 179—180°. Die in der Literatur geschilderten Farbenreaktionen des Pyroguajacins gelangen ebenfalls sehr gut.

### II. Guajaconsäure.

Diese Säure hat Hadelich[1]) aus den Mutterlaugen des nach Hlasiwetz'schem Verfahren abgeschiedenen guajakharzsauren Kalis im Jahre 1862 zuerst dargestellt.

1) Journ. 87, 321.

Derselbe fällt aus der stark eingeengten Mutterlauge zunächst durch absoluten Alkohol noch einen Rest guajakharzsauren Kalis, um sodann durch Einleiten von Kohlensäureanhydrid das Alkali zu binden.

Hadelich setzt hierauf etwas Wasser und Salzsäure hinzu, dampft den Alkohol ab und entfernt die anorganischen Salze vom Niederschlage durch Waschen mit warmem Wasser, um dann durch Extraktion mit Äther die darin lösliche Guajakharzsäure von dem ungelösten sog. Betaharz zu trennen.

Es empfiehlt sich, vor der Behandlung mit Äther das Gemenge der Harzsäuren unter Zusatz von Seesand zu trocknen und erst nach sorgfältigem Zerreiben den Äther einwirken zu lassen.

Die ätherische Lösung ist ohne diese Vorsichtsmassregel schwer von der voluminös aufgeschwemmten Betaverbindung zu trennen.

Die ätherische Lösung der Guajakharzsäure wird mit verdünnter Kalilauge ausgeschüttelt, die wässrige Schicht abgehoben, mit Essigsäure neutralisirt und mit Bleiacetat gefällt. Das so entstehende graugrüne Bleisalz der Guajaconsäure wird mit Schwefelwasserstoff zerlegt.

Im Niederschlage hat man Schwefelblei und Guajaconsäure; letztere wird durch Alkohol aufgenommen und durch Verdunstung desselben in fester Form erhalten.

Die Guajaconsäure stellt nach Hadelich eine hellbraune amorphe Masse von muscheligem Bruch ohne Geruch und Geschmack dar, von neutraler Reaktion. Den Schmelzpunkt fand Hadelich bei 95—100°.

Sie ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Weingeist, Äther, Essigäther und Chloroform.

Konz. Schwefelsäure löst die Guajaconsäure mit tiefrother Farbe, Wasserzusatz fällt violette schwefelhaltige Flocken.

Die Alkaliverbindungen sind leicht löslich in Wasser und Weingeist, schwer löslich sind die Verbindungen mit alkalischen Erden und Schwermetallen.

Oxydationsmittel bewirken eine vorübergehende Blaufärbung, zuweilen wird auch Grünfärbung beobachtet. Charakteristisch ist die Blaufärbung mit Chlor und Eisenchlorid.

Silberlösung wird durch die alkoholische Lösung der Guajaconsäure unter Bildung eines Spiegels reducirt.

Herzig[1]) hat die Guajaconsäure der Einwirkung von Chlorwasserstoff im geschlossenen Rohr bei höherer Temperatur ausgesetzt und die Bildung von Chlormethyl und Brenzkatechin nachweisen können.

Er hält die Gegenwart eines Guajacolrestes in der Guajaconsäure für sicher, nachdem es ihm gelungen ist, durch Behandlung mit salpetriger Säure (n. Grube und Barth)[2]) und Ausschütteln mit kaltem Wasser einen Körper zu erhalten, der der Pikrinsäure zwar ähnlich, aber in seinen gesammten Eigenschaften sich als ein Dinitroguajacol erwies, wie er durch vergleichende Versuche mit dem aus Guajacol erhaltenen Produkte festgestellt hat.

Es erübrigt mir zum Schluss noch, ein Acetylprodukt zu erwähnen, welches Herzig erhalten hat, ohne jedoch dessen Eigenschaften zu beschreiben.

---

1) Wien. Ber., 2 Abth. 82, 742; 86, 976.
2) Berl. Ber. 1879, 514 (Monatsh. f. Ch., 1, 839).

An dem Hadelich'schen Darstellungsverfahren habe ich insofern eine Änderung getroffen, als ich statt der vorgeschriebenen Kohlensäure Essigsäure zur Zersetzung des Kalisalzes wählte, es wird hierdurch die Qualität kaum beeinflusst. Ferner haben Controlversuche klargelegt, dass die Überführung in das Bleisalz und nachherige Behandlung mit Schwefelwasserstoff ohne wahrnehmbaren Einfluss auf die Reinheit des Produktes ist.

Die Darstellung der Säure wird durch Abtreiben des Äthers und Trocknen im Wasserbade bewerkstelligt.

Die Überführung in das Alkalisalz und Zersetzung desselben mittelst Säuren ist nur bei der Verarbeitung kleiner Mengen zu empfehlen, man erhält dann die Säure in besserer Vertheilung, bei der Darstellung im Grossen fällt auch dieser Vorzug fort. Die Flocken ballen sich harzig zusammen und sind schwer zu trocknen.

Hierbei ist eine Schmelzung der Säure unvermeidlich, man hat also das Produkt vor sich, welches Hadelich für das Anhydrid der Guajaconsäure hält.

Für die Elementaranalyse wurde der Körper durch Eingiessen einer alkoholischen Lösung in Wasser gereinigt unter Vermeidung von Fliesspapier, von dem die Säure nur schwierig entfernt werden kann.

Man dekantirt den Niederschlag und trocknet ihn im Vacuum. Die Angaben von Hadelich und Herzig über die Unmöglichkeit, die Guajaconsäure krystallisirt zu erhalten, muss ich bestätigen.

Zahlreiche in dieser Richtung angestellte Versuche mussten mit negativem Erfolge abgebrochen werden. Ich fasse nochmals das Darstellungsverfahren der Guajaconsäure in knapper Form zusammen.

Die Mutterlaugen des guajakharzsauren Kalis sammt den Waschwässern, soweit sie noch gefärbt und klar sind, werden vom Alkohol befreit. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, und durch Zusatz von Essigsäure werden die Harzsäuren abgeschieden.

Letztere werden unter Zusatz von Seesand auf dem Wasserbade völlig getrocknet, dann fein zerrieben und im Rückflusskühler mit Äther extrahirt. Den ätherischen Auszug entfernt man nach einiger Zeit und hält die Extraktion für beendet, wenn Proben neuer Äthermengen, auf dem Uhrglase verdunstet, einen durch Schwefelsäure roth werdenden Niederschlag nicht mehr hinterlassen.

Braunfärbung ist dem Betaharz eigen, daher statthaft.

Aus der ätherischen Lösung wird durch Abtreiben des Äthers und Trocknen die Guajaconsäure gewonnen. 1500,0 Guajakharz gaben 700,0 Guajaconsäure.

Betreffs der Eigenschaften kann ich die Angaben von Hadelich im Allgemeinen bestätigen.

Im Gegensatz zur Guajakharzsäure löst sich die Guajaconsäure sehr leicht in wässerigen Alkalien. In kohlensauren Alkalien ist sie schwer löslich. Es deutet dies darauf hin, dass die Guajaconsäure keine Karboxyle, sondern nur Hydroxylgruppen enthält und somit wie die Guajakharzsäure den Phenolen nicht fern steht.

Aus der alkalischen Lösung wird die Guajaconsäure durch Kohlensäure gefällt.

Für die Hadelich'sche Ansicht, dass die geschmolzene Säure ein Anhydrid darstellt, habe ich keine Anhaltspunkte finden können.

Bei 100° getrocknet, verloren:

| | | | |
|---|---|---|---|
| I. | 0,5734 | Guajaconsäure | 0,0040 |
| II. | 0,5242 | „ | 0,0024 |

III. 0,7154 Guajaconsäure 0,0039
IV. 0,6014 „ 0,0030

Dies entspricht in Procenten ausgedrückt:

| I. | II. | III. | IV. | |
|---|---|---|---|---|
| 0,70 | 0,46 | 0,55 | 0,50 | Wasser. |

Die Annahme Hadelich's, dass die lufttrockne Säure ein Molekül Wasser mehr enthält als die geschmolzene = 5,20 %, findet damit keine Bestätigung.

Der Schmelzpunkt der lufttrocknen Säure liegt bei 63—66°, der bei 100° getrockneten Säure bei 73—76°.

Die Analyse gab folgende Daten (s. Anmerkung):

I. 0,3236 Substanz lieferten 0,2054 $H_2O$ u. 0,8286 $CO_2$
II. 0,2544 „ „ 0,1566 $H_2O$ u. 0,6486 $CO_2$
III. 0,3152 „ „ 0,1924 $H_2O$ u. 0,8108 $CO_2$

| | berechn. für: $C_{19}H_{20}O_5$ (Hadelich) | berechn. für: $C_{20}H_{24}O_5$ | gefunden: I. | II. | III |
|---|---|---|---|---|---|
| C | 69,51 | 69,76 | 69,53 | 69,49 | 70,14 |
| H | 6,09 | 6,97 | 7,04 | 6,83 | 6,79 |

Die von mir gefundenen Zahlen differiren namentlich im Wasserstoffgehalt etwas von denen Hadelich's, was nicht überraschen kann, wenn man berücksichtigt, dass die von Hadelich analysirte Säure 0,8 % Stickstoff enthielt. Die von mir dargestellte Säure ist stickstofffrei.

---

Anmerkung. Gegenüber den Angaben Hadelich's, dass zur Verbrennung der Guajaconsäure der nach Mulder verbesserte Verbrennungsapparat (Fresen. I. 1862) zu empfehlen sei, möchte ich betonen, dass meine Verbrennungen im offenen Rohr nach Glaser im Luftstrom eingeleitet, im Sauerstoffstrom fortgesetzt und im Luftstrom zu Ende geführt wurden.

Die Zahlen entsprechen besser der Formel $C_{20}H_{24}O_5$.

Der Hadelich'schen Formel ist folgendes Zahlenmaterial zu Grunde gelegt:

| | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| C | 68,71 | 68,96 | 69,16 |
| H | 6,81 | 6,70 | 6,08 |

Die Analysen des Blei- und Kupfersalzes gaben keine konstanten Werthe.

### Dibenzoylguajaconsäure.

Die Guajaconsäure nimmt bei der Behandlung mit Benzoylchlorid zwei Benzoylgruppen auf.

Zur Darstellung der Benzoylverbindung löst man Guajaconsäure mit Natronlauge und schüttelt bei stark alkoholischer Reaktion mit einem Überschuss von Benzoylchlorid. Bei einiger Kühlung entsteht nach kurzer Zeit ein Niederschlag, der durch Auflösung mit Eisessig und Ausfällung mit Wasser in fast weisser käsiger Form erhalten wird und bei Befeuchtung mit Alkohol und längerem Stehen krystallinischen Habitus annimmt.

Leider gelang es nicht, grössere Mengen krystallinisch zu erhalten.

Der Körper wurde bis zur neutralen Reaktion gewaschen und getrocknet. Er ist unlöslich in Wasser und kalten wässrigen Alkalien, erst bei längerem Kochen lässt sich im Filtrat Benzoësäure nachweisen, er löst sich ziemlich schwer in Alkohol, etwas leichter in Äther, leicht in Eisessig, auch in Chloroform und Toluol. Silbernitrat wird weder in der Kälte noch in der Wärme reducirt.

Der Schmelzpunkt wurde bei 80—83° gefunden.

Chromsäure oxydirt die Benzoylverbindung in eisessigsaurer Lösung. Gegen gelindere Oxydationsmittel verhält sie sich inaktiv.

Konz. Schwefelsäure färbt sie roth. Die Analyse lieferte Zahlen, die für die Gegenwart der Dibenzoylverbindung mit der Formel

$C_{20}H_{22}O_5(C_7H_5O)_2$ sprechen.

I. 0,3664 Substanz gaben 0,1970 $H_2O$ u. 0,9886 $CO_2$
II. 0,1838 „ „ 0,1010 $H_2O$ u. 0,4974 $CO_2$
III. 0,3376 „ „ 0,1736 $H_2O$ u. 0,9142 $CO_2$

| berechn. für: $C_{20}H_{22}O_5(C_7H_5O)$ | | berechn. für: $C_{20}H_{22}O_5(C_7H_5O)_2$ | gefunden: | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. | III. |
| C | 72,32 | 73,91 | 73,85 | 73,75 | 73,84 |
| H | 6,25 | 5,79 | 5,97 | 6,09 | 5,71 |

## Diacetylguajaconsäure.

Kocht man Guajaconsäure mit Essigsäureanhydrid einige Stunden im Rückflusskühler, so scheidet sich nach Zusatz von Wasser zu der erkalteten Flüssigkeit ein brauner amorpher Körper ab, der durch Lösung in Eisessig und Eingiessen in viel kaltes Wasser fast weiss und fein vertheilt ausgeschieden wird.

Derselbe ist unlöslich in Wasser und kalter Natronlauge, löslich in Eisessig, Aceton, Alkohol und Chloroform.

In eisessigsaurer Lösung wird der Körper von Permanganat und Chromsäure oxydirt. Konz. Schwefelsäure färbt die Verbindung roth.

Der Schmelzpunkt liegt bei 61—63°.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen, welche für die Gegenwart von zwei Acetylgruppen im Molekül sprechen.

I. 0,2598 Substanz lieferten 0,1490 $H_2O$ u. 0,6396 $CO_2$
II. 0,2668 „ „ 0,1548 $H_2O$ u. 0,6554 $CO_2$

| berechn. für: $C_{20}H_{23}O_5(C_2H_3O)$ | | berechn. für: $C_{20}H_{22}O_5(C_2H_3O)_2$ | |
|---|---|---|---|
| C | 68,39 | | 67,28 |
| H | 6,70 | | 6,54 |

| gefunden: | |
|---|---|
| I. | II. |
| 67,12 | 66,98 |
| 6.37 | 6,44 |

---

Oxydationsmittel wirken auf die Guajaconsäure schon in starker Verdünnung und bei niedriger Temperatur ein.

Die Diacetyl- und die Dibenzoylverbindung bedürfen dagegen sehr starker Agentien zur Oxydation. Hierbei wird die Benzoësäure resp. Essigsäure abgespalten.

In jedem Falle erzielt man eine rothbraune Substanz, die in Alkalien löslich ist und durch Säurezusatz wieder gefällt wird.

Krystallisationsversuche verliefen resultatlos.

---

Der von Herzig[1]) angedeutete Versuch, die Guajaconsäure mit Chlorwasserstoff zu spalten, hat ebenfalls Aur ein wenig befriedigendes Ergebniss geliefert.

Ausser Chlormethyl erhielt ich nur unerquickliche schmierige Massen, aus denen sich keine definirbaren Körper isoliren liessen.

---

1) Wien. Mon. 1882, 822.

## Produkte der trocknen Destillation der Guajaconsäure.

Die Produkte der trocknen Destillation der Guajaconsäure sind vorher noch nicht untersucht worden.

100,0 Guajaconsäure wurden in einer tubulirten Retorte mit vorgelegtem Kühler langsam erhitzt.

Die Säure schmilzt zu einer rothbraunen Flüssigkeit und kommt bei lebhafter Kohlensäureentwickelung in ruhiges Kochen.

Auch beobachtet man ein brennendes Gas.

Gegen Ende der Operation muss der Kühler entfernt werden, es entwickeln sich weisse, brennbare Dämpfe sowie Wasserdämpfe, die sich bald kondensiren.

Die rückständige Kohle ist sehr porös und glänzend.

Die Gesammtausbeute betrug 36,0 Destillat.

Anfangs geht ein leichtes, hellgelbes Öl über, von durchdringendem, bittermandelölartigem Geruch. Bei höherer Temperatur werden die Tropfen dickflüssiger und dunkler gefärbt, der Geruch erinnert entfernt an Kreosot, schliesslich erstarrt im Retortenhalse ein dunkler krystallinischer Körper.

Die Zerlegung des Rohdestillates erfolgte auf dem Wege der Fraktionirung.

Es wurden mehrere Fraktionen erhalten. Die erste hatte nach wiederholter Rektifikation einen Siedepunkt, der zwischen 115 und 120° lag und erwies sich als Tiglinaldehyd.

Auf gepulvertem Ätzkali verharzte das Öl unter starker Bräunung des Substrates und Auftreten eines menthaartigen Geruchs.

Ammoniakalisches Silber wurde unter Bildung eines Spiegels reduzirt.

Die Substanz zeigte das für die Aldehyde charakteristische Verhalten gegen Phenylhydrazin, sowie gegen Anilin und Brenztraubensäure.

Mit Phenylhydrazin gemischt, ergab die Substanz in alkoholischer Lösung prachtvolle Nadeln, die bei 200—233° schmelzen, indess nicht beständig sind und bald an der Luft unter Bräunung sich zersetzen.

Bei der Behandlung der ätherischen Lösung mit Anilin und Brenztraubensäure entstehen nach anhaltendem Schütteln bez. Reiben in der Kälte gelbe Nadeln, die sich durch Alkohol weiss waschen lassen und bei 144—146° unter Zersetzung schmelzen.

Verbindungen von denselben Schmelzpunkten und sonstigen Eigenschaften lieferten zwei Proben von Tiglinaldehyd, von welchen die eine aus Guajakharz gewonnen, die zweite nach Lieben und Zeisel synthetisch dargestellt war.

Die Verbindungen mit Phenylhydrazin hatten einen Schmelzpunkt von 230—233°.

Die Verbindungen mit Anilin und Brenztraubensäure schmolzen unter Zersetzung bei 146°, resp. 144 bis 146°.

Man hat bei der Döbner'schen [1]) Aldehydreaktion auf zwei Körper Rücksicht zu nehmen, die bei Einwirkung der Brenztraubensäure allein auf Anilin entstehen:

1) die von Böttinger [2]) aus Anilin und Brenz-

1) Ann. 242, 265.
2) Ann. 188, 336.

traubensäure in ätherischer Lösung erhaltene Anilbrenztraubensäure, die bei 122° schmilzt;

2) einen von Lazarus[1]) in alkoholischer Lösung erhaltenen Körper, dessen Schmelzpunkt bei 194—195° gefunden wurde.

Die Schmelzpunkte liegen indess so weit auseinander, dass eine Verwechslung nicht möglich ist.

Wenn auch die geringe Menge des aus der Guajaconsäure erhaltenen Oles zu Analysen nicht mehr ausreichte, so lässt sich doch aus obigen Beobachtungen die Identität desselben mit Tiglinaldehyd mit grosser Wahrscheinlichkeit folgern.

Die zweite Fraktion des Destillationsproduktes der Guajaconsäure zeigte nach sechsmaliger Rektifikation, wobei die ersten Tiglinaldehyd-haltigen Proben getrennt wurden, einen Siedepunkt von 202—206°. Eisenchlorid wurde durch dieselbe grün gefärbt, ammoniakalisches Silber schon in der Kälte zu metallischem Silber reducirt.

Mit konz. Schwefelsäure färbte sich das Öl nur schwach röthlich, nach Zusatz von Aceton tiefroth[2]).

Die Analyse gab folgende Werthe:

0,2808 Substanz lieferten 0,1741 $H_2O$ und 0,6956 $CO_2$

| | berech. für Guajacol: | gefunden: |
|---|---|---|
| C | 67,74 | 67,55 |
| H | 6,45 | 6,87 |

Aus diesen Daten ergiebt sich die Identität dieser Fraktion mit Guajacol, welches denselben Siedepunkt

1) Berl. Ber. 16, 1924.
2) Bongartz, Pharm. Zeit. 1891, 47.

und das gleiche Verhalten gegen Eisenchlorid, ammoniakalisches Silber, und Aceton und Schwefelsäure besitzt.

Kreosol konnte nicht nachgewiesen werden.

Die in dem Rohöl ausgeschiedenen Krystalle erwiesen sich als Pyroguajacin. Dieselben lösten sich schwer in kaltem absoluten Alkohol, leicht dagegen in heissem Weingeist und werden durch zweimaliges Umkrystallisiren in Gestalt glänzend weisser, gut ausgebildeter rhombischer Blättchen gewonnen, die fast unzersetzt sublimiren und bei 181° schmelzen.

Die alkoholische Lösung giebt mit Chlorkalksolution Rothfärbung. Kocht man den Körper mit Schwefelsäure, so entsteht eine gelbbraune Lösung, aus der sich bei Zusatz von Wasser ein gefärbtes Krystallmehl abscheidet, welches sich in Weingeist mit bläulicher Farbe unter starker Fluorescenz löst.

Diese Reaktionen des Pyroguajacins sind bisher nicht beobachtet worden, ich habe mich aber durch Kontrolversuche überzeugt, dass auch das Pyroguajacin, welches aus Guajakharz dargestellt war, ein gleiches Verhalten zeigte.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,2530 gaben 0,1710 $H_2O$ u. 0,7115 $CO_2$
II. 0,2327 „ 0,1552 $H_2O$ u. 0,6521 $CO_2$

| berechn. für: | berechn. für: | gefunden: | |
|---|---|---|---|
| $C_{19}H_{22}O_3$ (D. u. N.) | $C_{18}H_{18}O_3$ (W.) | I. | II. |
| C 76,51 | 76,59 | 76,67 | 76,40 |
| H 7,38 | 6,38 | 7,50 | 7,39 |

Diese Zahlen passen zu der von Deville und Nachbaur angegebenen Formel

$$C_{19}H_{22}O_3$$

dei für das Pyroguajacin aufgestellt worden ist.

Hinter dem Zahlenmaterial Wieser's bleiben sie bezüglich des Wasserstoffs um etwa 1 % zurück, wie aus dem Vergleich mit nachfolgender Tabelle ersichtlich ist:

| | Deville | Nachbaur | | | Wieser | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | I. | II. | III. | I. | II. | III. |
| C | 76,93 | 76,66 | 76,32 | 76,69 | 76,21 | 76,66 | 76,50 |
| H | 7,46 | 7,32 | — | 7,41 | 6,11 | 6,27 | 6,52 |

Als Produkte der trocknen Destillation der Guajaconsäure wurden demnach nachgewiesen und in etwa folgenden Mengen aus 100,0 g erhalten:

Tiglinaldehyd 5,0, Guajacol 8,0, Pyroguajacin 4,0.

## Einwirkung schmelzenden Kalihydrats auf Guajaconsäure.

20,0 Guajaconsäure und 60,0 Kalihydrat wurden unter Zusatz einiger Gramm Wasser im Silbertiegel erhitzt.

Anfangs schwimmt die geschmolzene Säure in zähen Klumpen auf der Lauge, bei längerem Erhitzen mischen sich Lauge und Säure homogen unter starker Aufblähung, bei weiterer Wärmezufuhr nimmt die Mischung unter Volumverminderung steifere Konsistenz an, um sich alsdann unter Gasentwickelung wieder aufzublähen.

Der Versuch wurde als beendet angesehen, als eine herausgenommene Probe mit Schwefelsäure keine Rothfärbung mehr lieferte. Hierauf wurde die Schmelze in Wasser gelöst und mit Kohlendioxyd gesättigt, um etwaige Phenole abzuscheiden, und dann mit Äther behandelt.

Nach Verdunstung des letzteren hinterblieb eine sirupöse, rothbraune Masse, die mit Eisenchlorid, dann

Ammoniak behandelt, grüne bez. violette Färbung zeigte, und ammoniakalische Silber- und alkalische Kupferlösung reducirte.

Der Körper konnte nicht krystallinisch erhalten und seine Zusammensetzung nicht bestimmt ermittelt werden. Derselbe ist möglicherweise Homobrenzkatechin.

Hierauf wurde die Kohlensäure durch Salzsäure ausgetrieben, um Karbonsäuren abzuscheiden, welche durch Aufnahme mit Äther von der wässrigen Salzlösung getrennt wurden.

Durch Behandlung mit gespanntem Wasserdampf gelang es, aus der eingeengten ätherischen Lösung flüchtige Säuren abzuscheiden, welche Lakmus rötheten und sich nicht klar im Wasser lösten.

Die trocknen Alkaliverbindungen der Säuren lieferten, mit arseniger Säure erhitzt, die Kakodylreaktion, ebenso mit Alkohol und Schwefelsäure einen angenehmen Fruchtäthergeruch. Einigermassen auffallend war das Reduktionsvermögen gegen ammoniakalische Silberlösung. Dasselbe deutet auf Ameisensäure. Der Destillationsrückstand wurde neutralisirt, mit Bleisalz gefällt und dieses mit Schwefelwasserstoff zerlegt.

Das gelbe Filtrat liefert nach gehörigem Eindampfen farblose, sehr schöne Nadeln, die bei 197—198 ° schmelzen, ammoniakalisches Silber reduciren und mit Eisenchlorid eine blaugrüne Färbung geben, die durch Zusatz verdünnter Sodalösung in Roth umschlägt.

Die Ausbeute war sehr gering.

Eine weitere kleine Menge wurde durch Auflösung der zur Trockne verdampften Mutterlauge in Schwefelkohlenstoff, Verdunstung und fraktionirte Krystallisation

aus verdünntem Alkohol gewonnen, leider reichte auch diese Menge zur Analyse nicht aus.

Doch kann nach Schmelzpunkt und anderen Eigenschaften die Identität mit Protokatechusäure nicht zweifelhaft sein.

Die Mutterlaugen färben sich mit Ammoniak grün, mit Sodalösung blau.

Aus dieser Versuchsreihe folgt:

Die Guajaconsäure liefert beim Schmelzen mit Kalihydrat Protokatechusäure neben kleinen Mengen flüchtiger Fettsäuren und einem Körper phenolartigen Charakters, von dem es unentschieden bleibt, ob derselbe Homobrenzkatechin ist oder nicht.

### III. Guajacinsäure (Betaharz)[1]).

Unter dem Namen Betaharz hat Hadelich 1862 einen Bestandtheil des Guajakharzes beschrieben, der beim Ausziehen der Guajaconsäure durch Äther ungelöst bleibt. (Vergl. Darstellungsverfahren der Guajaconsäure.)

Derselbe wird durch Behandlung mit frisch geglühter Thierkohle gereinigt und durch Zusatz von Äther aus der alkoholischen Lösung gefällt.

Das sogenannte Betaharz ist ein geruch- und geschmackloses hellbraunes Pulver, welches mit leuchtender Flamme ohne Rückstand verbrennt.

Dasselbe ist unlöslich, resp. schwer löslich in Wasser,

1) Journ. 87, 340.

Benzin, Ather, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, löslich in Alkohol, Eisessig und Essigäther.

Von den Alkalien wird das Betaharz leicht aufgenommen und nach Säurezusatz wieder gefällt. Die alkoholische Lösung wird durch essigsaures Blei-, Kupfer-, Baryum- und Kadmiumoxyd nicht gefällt.

Silbersalze werden durch dasselbe rasch reducirt.

Charakteristisch ist die beständige Blaufärbung mit Eisenchlorid, Chlor und anderen Oxydationsmitteln.

Konz. Schwefelsäure färbt dasselbe rothbraun. Der Schmelzpunkt liegt bei etwa 200 °.

Über die Formel hat sich Hadelich nicht bestimmt ausgesprochen.

Er hat deren zwei aufgestellt, von denen die erste

$$C_{14} H_{14} O_4$$

nach seiner Angabe den Zahlen seiner Analyse näher kommt, trotzdem neigt er mehr der Formel

$$C_{20} H_{20} O_6$$

zu. Die von Hadelich analysirte Substanz enthielt, wie er selbst angiebt, etwas Stickstoff, war also kein einheitlicher Körper.

Ich habe das sogenannte Betaharz etwas näher untersucht und schlage für dasselbe den wohl geeigneteren Namen Guajacinsäure vor.

Statt den Körper mit Alkohol aufzunehmen, benutzt man zweckmässig die Löslichkeit in Alkalien und fällt die Säure durch Chlorwasserstoff wieder aus.

Ich wählte zur Reinigung eine wiederholte Digestion mit salzsäurehaltigem Wasser, da die stickstoffhaltige Verunreinigung basischer Natur ist.

Obwohl das Präparat nach dieser Behandlung ein

besseres Aussehen gewinnt, so gelang es dennoch nicht, dasselbe ganz von Stickstoff zu befreien.

Der Schmelzpunkt der Substanz lag zwischen 200 bis 220°.

Im Anbetracht dieser stickstoffhaltigen Verunreinigung [1]) haben Elementaranalysen natürlich nur relativen Werth.

Trotzdem haben diese zur Formel

$$C_{19}H_{20}O_6$$

einigermassen passenden Zahlen vielleicht einiges Interesse.

I. 0,2560 Substanz lieferten 0,1366 $H_2O$ u. 0,6174 $CO_2$
II. 0,2460 „ „ 0,1262 $H_2O$ u. 0,5902 $CO_2$

| berechn. für: $C_{19}H_{20}O_6$ | gefunden: I. | II. |
|---|---|---|
| C 66,28 | 65,74 | 65,40 |
| H 5,81 | 5,90 | 5,69 |

Hadelich hat der Formel $C_{14}H_{14}O_4$ folgende Daten zu Grunde gelegt:

| berechn.: | gefunden: I. | II |
|---|---|---|
| C 68,29 | 67,68 | 67,93 |
| H 5,69 | 5,82 | 5,81 |

Besonders bemerkenswerth ist die Löslichkeit der Guajacinsäure in Alkalikarbonaten, während sowohl Guajakharzsäure als Guajaconsäure nur in Ätzalkalien löslich sind. Es deutet dies darauf hin, dass die Guajacinsäure ein oder mehrere Karboxyle enthält, die beiden anderen Säuren dagegen nur den Charakter von Phenolen besitzen.

---

1) Ich fand 0,6 % Stickstoff.

## Produkte der trocknen Destillation der Guajacinsäure.

Da der Guajacinsäure die Kriterien der vollkommenen Reinheit fehlen, so habe ich von einer eingehenderen Untersuchung derselben abgesehen und nur die Produkte der trocknen Destillation einer Untersuchung unterzogen und dabei Tiglinaldehyd und Kreosol erhalten.

Die Beobachtungen korrespondiren ungefähr mit den bei der Guajaconsäuredestillation beschriebenen, jedoch liess sich eine feste Ausscheidung nicht erkennen (Pyroguajacin). Bei der Fraktionirung erhielt ich ein leicht gefärbtes stark riechendes Öl, welches mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung Krystalle vom Schmelzpunkte 231—233° liefert, mit der Döbner'schen Reaktion (Brenztraubensäure und Anilin) in ätherischer Lösung Nadeln, die bei 144—146° schmelzen.

Ferner gewinnt man bei wiederholtem Fraktioniren ein schwach gefärbtes Öl, dessen Siedepunkt zwischen 216 und 220° liegt.

Dieses besitzt einen ausgesprochenen Kreosotgeruch, reducirt Silberlösung und wird durch Eisenchlorid in alkoholischer Lösung grün gefärbt.

Die Analyse gab folgende Werthe:

0,3586 Substanz gaben 0,2382 $H_2O$ u. 0,9104 $CO_2$

| berechn. für: Guajacol | berechn. für: Kreosol | gefunden: |
|---|---|---|
| C 67,74 | 69,56 | 69,21 |
| H 6,45 | 7,24 | 7,37 |

Die analytischen Werthe und der Siedepunkt der Substanz deuten auf Kreosol hin, Guajacol konnte nicht beobachtet werden.

Die Ausbeute aus 50,0 betrug etwa 1,0 Tiglinaldehyd und 3,0 Kreosol.

---

Es erübrigt mir zum Schluss, noch einiger Körper Erwähnung zu thun, die nur in minimaler Quantität aus dem Harz erhalten worden sind und schon deshalb weniger Interesse beanspruchen.

### I. Guajaksäure.

Dieselbe wurde von Righini[1]) 1837 entdeckt und von Thierry[2]), Deville[3]) und Hadelich[4]) weiter untersucht. Dieselbe besteht ans schönen glänzenden Nadeln, die nicht leicht löslich in Wasser, aber leicht löslich sind in Alkohol und Äther und die Formel

$$C_6 H_8 O_3$$

erhalten haben.

Nach Deville lassen sie sich bei einiger Vorsicht unzersetzt sublimiren. Bei rascher Erhitzung zerfallen sie glatt in Tiglinaldehyd und Kohlendioxyd.

Noch weniger ist das

### II. Guajakgelb

untersucht, ein Körper, der in gelben Nadeln krystallisiren soll, wie Hadelich angiebt. Derselbe wurde von Pelletier und Deville zuerst beobachtet. Das Guajakgelb löst sich schwer in Wasser und verdünnten Säuren, leicht in Alkohol, Äther, Essigäther, Schwefelkohlenstoff, Alkalien und alkalischen Erden.

---

1) Journ. chem. med. 12, 365.
2) Journ. f. Pharm. 2, 27. 381.
3) Compt. rend. 19, 137.
4) Journ. 87, 321.

Von konz. Schwefelsäure wird das Guajakgelb mit blauer Farbe aufgenommen. Rauchende Salpetersäure färbt dasselbe orangefarben.

---

Vorliegende Arbeit ist in der Absicht unternommen worden, der chemischen Natur der Säuren des Guajakharzes näher zu kommen.

Es sei mir daher noch eine Zusammenstellung der Resultate einschliesslich einiger Schlussfolgerungen gestattet.

Die Säuren des Guajakharzes stehen offenbar in naher chemischer Beziehung zu einander, insbesondere tritt dies bei der Guajakharzsäure und bei der Guajaconsäure zu Tage, denn:

1) Beide liefern bei der trocknen Destillation dieselben Produkte (Tiglinaldehyd, Guajacol und Pyroguajacin).

2) Beide liefern beim Schmelzen mit Kalihydrat Protokatechusäure.

3) Beide spalten bei der Behandlung mit Chlorwasserstoff eine, vielleicht auch mehrere Methylgruppen als Chlormethyl ab.

4) Beide geben dieselbe Schwefelsäurereaktion.

Unterschiede sind ebenfalls vorhanden:

1) Der Krystallisationsfähigkeit der Guajakharzsäure steht die Krystallisationsunfähigkeit der Guajaconsäure gegenüber.

2) Während ammoniakalische Silberlösung von Gua-

jakharzsäure nicht reducirt wird, besitzt die Guajaconsäure starkes Reduktionsvermögen.

3) Gegen Oxydationsmittel sind beide Säuren sehr empfänglich. Die bekannte Blaufärbung der Guajaklösungen durch Oxydationsmittel rührt dagen nicht von der Guajakharzsäure, sondern von der Guajaconsäure und Guajacinsäure her.

Für die nahe chemische Verwandtschaft sprechen ferner die aus den Analysen gefolgerten Formeln:

$C_{20} H_{24} O_4$ für die Guajakharzsäure,

$C_{20} H_{24} O_5$ für die Guajaconsäure.

Dass die Guajaconsäure eine Oxyguajakharzsäure, ist bis zu einem gewissen Grade wahrscheinlich. Dafür spricht jedenfalls der Umstand, dass Guajakharzsäure eine Benzoylgruppe aufnimmt, während Guajaconsäure deren zwei absorbirt.

Guajaconsäure sowie Guajakharzsäure sind sehr wahrscheinlich keine eigentlichen Säuren, sondern Phenole, da sie nicht in kohlensauren Alkalien löslich sind, und zwar enthält die Guajakharzsäure wahrscheinlich eine, die Guajaconsäure zwei Hydroxylgruppen.

Wie nun die Guajakharzsäure der Guajaconsäure nahe verwandt, so ist letztere sehr wahrscheinlich auch der Guajacinsäure sehr nahestehend.

Hierfür sprechen:

1) Die Produkte der trocknen Destillation; man berücksichtige, dass das Kreosol nur ein methylirtes Guajacol ist.

2) Das gleiche Verhalten gegen Oxydationsmittel. Beide liefern charakteristische Färbungen.

3) Das Verhalten gegen ammoniakalisches Silber. Beide werden reducirt.

Als Unterschiede sind hervorzuheben:

1) Das Verhalten gegen Alkalikarbonate, woraus man schliessen darf, dass Guajaconsäure nur Hydroxylgruppen, Guajacinsäure dagegen Karboxyle enthält.

2) Das Verhalten gegen Schwefelsäure, Guajaconsäure giebt Rothfärbung, Guajacinsäure rothbraune Färbung.

Auf Grund der Gesammtheit meiner Beobachtungen bin ich zu der Überzeugung gekommen, dass die drei Hauptbestandtheile des Guajakharzes, Guajakharzsäure, Guajaconsäure und Guajacinsäure, Kondensationsprodukte des Tiglinaldehyds mit Guajacol bez. Kreosol sind, und zwar dass mit einem Molekül Tiglinaldehyd zwei Moleküle Guajacol in Reaktion getreten sind. Ob dieselben den Acetalen oder den von Baeyer dargestellten Kondensationsprodukten der Aldehyde mit Phenolen nahe stehen, muss durch weitere Untersuchungen noch erwiesen werden.

Vorliegende Arbeit ist in der zweiten Hälfte des Wintersemesters 1890/91 im Universitätslaboratorium zu Halle a. S. unter Leitung des Herrn Professor Dr. Döbner begonnen und im Sommersemester 1891 daselbst zu Ende geführt worden.

Mit besonderer Freude unterziehe ich mich der vornehmen Aufgabe, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Döbner meinen innigsten Dank für den vielseitigen Unterricht auszusprechen, dessen ich während meines sechssemestrigen Studiums theilhaftig geworden bin.

Ganz besonders danke ich für die werthvollen Rathschläge und das lebhafte Interesse, welches Herr Professor Dr. Döbner der Ausführung der vorstehend beschriebenen Versuche in so reichem Masse erwiesen.

# Vita.

Natus sum Fridericus Eduardus Lücker Coloniae Agrippinae anno MDCCCLXIV. a. d. VIII. Kal. februarias patre Petro praematura morte mihi erepto et matre Christina, e gente Schieffer, quam adhuc superstitem esse valde gaudeo.

Fidem profiteor catholicam.

Puer undecim annos natus, imbutus litterarum erudimentis gymnasium patriae meae, cui nomen est Friderico Guilelminum, et quod Oscaro Jäger dirigente laetissime floret, per septem annos frequentavi.

Deinde per sex annos et totidem menses artem pharmaceuticam executus sum.

Auctumno anni MDCCCLXXXVIII adii academiam Halensem, ubi per sex semestria interfui scholis virorum praeclarissimorum: Baumert, Döbner, H. Erdmann, Haym, Knoblauch, Kraus, Volhard, Zopf.

Semestri tertio professori O. Döbner in scholis assistebam.

Vere anni MDCCCXC examine superato postquam magistris eruditio mea probata est, operam dedi quarto semestri chemiae, quoad ciborum naturam, quinto et sexto, quoad artem medicamentariam.

Magistris praeclarissimis, quorum interfui scholis gratiam habeo maximam.

Imprimis ago gratias cum Dr. Baumert, qui arte chemica ad cibos spectante me instituit atque erudivit, tum professori et doctori O. Döbner, qui summa liberalitate et comitate in experimentis chemicis peragendis me adjuvit.